

# СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОНТРОЛЯ СООТНОШЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

*Карпов В.В., Половов И.Б., Ребрин О.И.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Низкие температуры плавления бинарных смесей  $KCl-AlCl_3$  обуславливают привлекательность использования хлоралюминатных расплавов для получения алюминия хлоридным способом. С другой стороны, подобные электролиты могут применяться в качестве рабочих сред для получения и рафинирования ряда переходных металлов. Одним из факторов, сдерживающих использование хлоралюминатных сред, является резкое изменение кислотно-основных свойств расплавов при изменении соотношения основных компонентов.

В настоящей работе для измерения мольного соотношения  $KCl:AlCl_3$  предложено использовать потенциометрический способ. Измерения потенциалов проводили в кварцевой электрохимической ячейке относительно алюминиевого электрода сравнения (АлЭС) оригинальной конструкции. АлЭС представляет собой алюминиевый стержень, погруженный в хлоралюминатный расплав, насыщенный по твердому хлориду калия. От основной массы электролита, находящегося в алундовом тигле, АлЭС отделен кварцевым чехлом. Электрический контакт осуществляется через пропитанную электролитом асбестовую диафрагму. В ходе работы в качестве индикаторного электрода апробирована возможность использования металлических вольфрама и алюминия, а также коррозионностойкой нержавеющей стали (сплав ХН65МВУ). Измерения проводили в интервале температур от 350 до 500 °С. Мольное соотношение хлорида калия к хлориду алюминия варьировали в диапазоне от 0.8 до 1.06. В ходе опытов также исследовали влияние на соотношение компонентов хлоралюминатного электролита атмосферы над расплавом.

Установлено, что в отсутствие циркония в электролите все электроды играют роль индикаторных. Увеличение количеств хлорида калия свыше стехиометрического приводит к резкому снижению потенциалов всех электродов. Например, потенциал алюминиевого индикаторного электрода (АлИЭ) снижается с 0.75 В при мольном отношении  $KCl/AlCl_3=0.95$  до 0.06 В при  $KCl/AlCl_3=1.04$ , потенциал вольфрамового

электрода в подобных условиях изменяется от 2.07 до 1.34 В. Таким образом, разница между показаниями вольфрамового и алюминиевого электродов при переходе от мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  0.95 до 1.04 составляет 0.69 и 0.73 В. Близкие к этим значения дают и сплавы на основе систем «Cr-Ni-Mo». Состав насыщенного при температуре 350 °С хлоралюминатного расплава соответствует мольному отношению  $K/Al = 1.05$ .

Сделан вывод, что применение АЛИЭ для контроля соотношения  $KCl/AlCl_3$  является наиболее удобным. На потенциал АЛИЭ не оказывают влияние присутствие влаги и окислителей в атмосфере над расплавом. Установлено, что при плавной заморозке электролита слои у стенок тигля и на зеркале расплава обогащаются по более тугоплавкому хлориду калия. Для аналитического определения концентраций калия и алюминия в расплаве предложено использовать метод закалки электролита.

Получена корректная градуировочная зависимость, связывающая потенциал АЛИЭ с концентрацией основных компонентов расплава при температуре 350 °С. Она может быть использована на практике для перевода значения измеряемого потенциала в величину отношения мольной концентрации хлорида калия к мольной концентрации хлорида алюминия.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ Bi-Cr-O и Bi-Cr-V-O В ОБЛАСТИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВИСМУТА.**

*Клюкина Н.Н., Михайловская З.А., Буянова Е.С.*

Уральский государственный университет  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

В настоящее время активно изучаются сложные оксиды на основе  $Bi_2O_3$ , которые проявляют такие практически значимые физико-химические свойства, как кислородно-ионная и сверхпроводимость, сегнетоэлектрические свойства. Хроматы висмута могут представлять интерес в качестве катализаторов и твердых электролитов. Одновременно с этим, часть псевдодвойной системы  $Bi_2O_3 - Cr_2O_3$  в области с высоким содержанием висмута еще не до конца изучена. Многие хроматы висмута, обнаруженные в последние годы, абсолютно не вписываются в традиционный вид фазовой диаграммы.

Данная работа посвящена исследованию возможностей существования и получения хроматов висмута с мольным отношением  $Bi/Cr$ , которое варьируется от 1.2 до 3, т.к. именно эта область фазовой диаграммы в настоящее время представляет наибольший интерес. В ней ранее были обнаружены твердые растворы на основе хроматов висмута с ко-